

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202137

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C08F210/02
C08F 4/642

(21)Application number : 04-217005

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.08.1992

(72)Inventor : SHINOZAKI TETSUNORI
KAWAKITA KAZUMITSU
KIOKA MAMORU

(30)Priority

Priority number : 03281640

Priority date : 28.10.1991

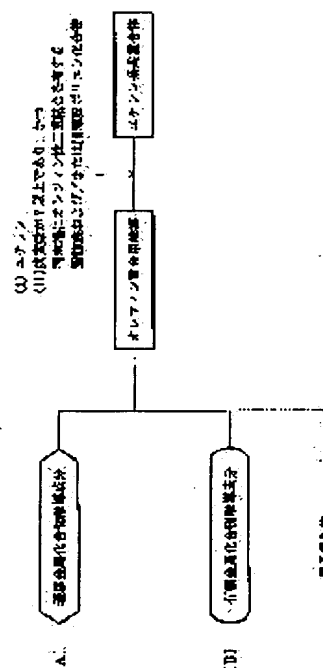
Priority country : JP

(54) ETHYLENIC COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer having excellent rigidity, mechanical strength and transparency and useful as a molding such as bottle by copolymerizing ethylene with a specific polyene compound at a specific ratio in the presence of an olefin-polymerization catalyst.

CONSTITUTION: The objective copolymer is produced by copolymerizing (A) 50-99.9mol% of ethylene with (B) an aliphatic and/or alicyclic polyene compound having a carbon number of ≥ 7 and olefinic double bonds on both terminals (e.g. 1,9-decadiene) in the presence of an olefin-polymerization catalyst composed of a transition metal compound catalyst component and an organometallic compound catalyst component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

15.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202137

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 210/02
4/642

識別記号

M J R
M F G

庁内整理番号

9053-4 J
9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平4-217005

(22)出願日 平成4年(1992)8月14日

(31)優先権主張番号 特願平3-281640

(32)優先日 平3(1991)10月28日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 篠崎 哲徳

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 河北 一光

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 木岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 エチレン系共重合体および製造方法

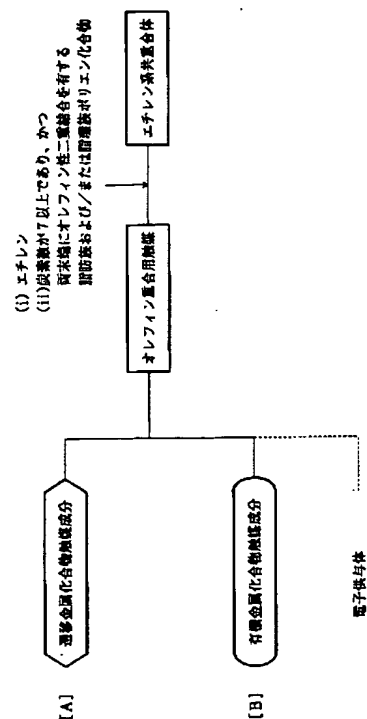
(57)【要約】

【目的】 本発明は、エチレンと特定のポリエン化合物とを共重合させて得られる高いメルトテンションを有するエチレン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【構成】 本発明に係るエチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数が7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物との共重合体であって、該(i) エチレンから誘導される構成単位を50~99.99モル%の量で含有することを特徴としている。本発明では、

【A】 遷移金属化合物触媒成分および

【B】 有機金属化合物触媒成分からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i) エチレンと、(ii) 炭素数が7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させることによって上記のようなエチレン系共重合体を製造する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) エチレンと、

(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物との共重合体であって、

(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有することを特徴とするエチレン系共重合体。

【請求項2】[A] 遷移金属化合物触媒成分と、

[B] 有機金属化合物触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、

(i) エチレンと、

(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを共重合させることを特徴とする、

(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有するエチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ブロー成形法、インフレーション成形法などを適用してボトル、タンク、容器、フィルムおよびチューブなどの製品に成形することができ、さらに大型のこれら製品に成形しうる高いメルトテンションを有するエチレン系共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)などに代表されるエチレン系重合体は、透明性に優れるとともに、剛性、衝撃強度などの機械的強度など種々の特性に優れており、射出成形法、押出成形法によって成形されるフィルム用材料などとして利用されている。

【0003】ところでこのようなHDPE、LLDPEなどのエチレン系重合体では、一般的にメルトテンション(熔融張力、MT)が低く、ブロー成形などにおいてはドローダウンが発生し易く、大型のボトルや容器に成形することが困難であった。このような成形上の限界によって、得られる成形体も限定されることになり、種々の優れた特性を有するにも拘らず用途が限定されているのが現状である。

【0004】また、HDPE、LLDPEなどをインフレーション成形法によってフィルムに成形する際には、メルトテンションが低いため、バブルの不安定化が生じたり、成形条件が限定されるなどの問題点があった。このため、従来フィルムのインフレーション成形においては、HDPE、LLDPEなどに高圧法低密度ポリエチレンなどを配合してメルトテンションを高めて、バブルの安定化を図っていた。しかしながら、このような方法

2

では、フィルム強度や透明性の低下を招く傾向にあった。

【0005】したがって、もし高いメルトテンションを有するHDPE、LLDPEなどのエチレン系重合体が出現すれば、このエチレン系重合体から大型ボトルや大型容器をブロー成形法によって成形することができ、エチレン系重合体の用途は更に拡大されるようになる。

【0006】さらに、高いメルトテンションを有するエチレン系重合体は、インフレーション成形法によってフィルムに成形する際には、バブルの安定化を図れるようになるとともに、成形速度を高めることができるようになる。

【0007】このように高いメルトテンションを有するHDPE、LLDPEなどのエチレン系重合体の出現が望まれている。本発明者らは、上記のような要求に応えるべく高いメルトテンションを有するエチレン系重合体について研究を行った。その結果、エチレンと特定のポリエン化合物との共重合体であり、エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%で含有するエチレン系共重合体が高いメルトテンションを有することを見出して、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、高いメルトテンションを有する新規なエチレン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系共重合体は、

(i) エチレンと、(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物との共重合体であって、(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有している。

【0010】このような本発明に係るエチレン系共重合体は、高いメルトテンションを有している。本発明に係るエチレン系共重合体の製造方法は、[A] 遷移金属化合物触媒成分と、[B] 有機金属化合物触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i) エチレンと、(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および／または脂環族ポリエン化合物とを共重合させて、(i) エチレンから誘導される構成単位を50～99.99モル%の量で含有するエチレン系共重合体を得ることを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

【0012】本発明において「重合」という語は、単重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

(3)

3

【0013】第1図に、本発明に係るエチレン系共重合体の調製工程の説明図を示す。本発明に係るエチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物との共重合体である。

【0014】ここで本発明に係るエチレン系共重合体形成する際に用いられる特定の(ii)ポリエン化合物について説明する。本発明で用いられる(ii)ポリエン化合物は、炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する、すなわち α 、 ω -型の脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物である。

【0015】このような特定の(ii)ポリエン化合物としては、具体的に以下のような化合物が挙げられる。1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエンなどの脂肪族ポリエン化合物、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1,3,4-トリビニルシクロヘキサン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン化合物。

【0016】これらの(ii)特定のポリエン化合物は、(i)エチレンとの共重合に際して、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。本発明では、上記のような(ii)ポリエン化合物のうち、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン等が好ましく用いられる。

【0017】本発明では、このような炭素数が7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する(ii)ポリエン化合物のうち、炭素数が8以上特に炭素数が10以上である脂肪族ポリエン化合物が好ましく、特に直*

4

*鎖状脂肪族ポリエン化合物が好ましい。

【0018】本発明に係るエチレン系共重合体は、(i)エチレンから誘導される構成単位を50~99.99モル%の量で、好ましくは60~99.99モル%の量で、特に好ましくは70~99.99モル%の量で、(i)ポリエン化合物から誘導される構成単位を0.01~50モル%、好ましくは0.01~40モル%、さらに好ましくは0.01~30モル%の量で含有している。

【0019】ここで上記共重合体中のエチレンから誘導される構成単位(モル分率)は、以下のようにして測定される。

【エチレンから誘導される構成単位のモル分率測定方法】ヘキサクロブタジエン2.0mlに共重合体0.35gを加えて熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)でろ過した後、ろ液に重水素化ベンゼン0.5mlを加えて、内径10mmのNMRチューブに装入する。

【0020】これを日本電子(株)製GX-270型NMR測定装置を用いて、120℃で ^{13}C -NMRスペクトルを測定する。積算回数は、20000回以上である。上記のようにして得られる ^{13}C -NMRスペクトルから、エチレンから誘導される構成単位(以下単に構成単位とする)に由来するピーク強度と、ポリエン化合物構成単位に由来するピーク強度あるいはピーク強度の総和とを求め、これらからエチレン構成単位のモル分率を求めることができる。

【0021】具体的には、たとえばBoveyらの方法(Academic Press P80(1972))や、Rayらの方法(Macromolecules, 10, 773(1977))などを応用してエチレンから誘導される構成単位の量を決定することができる。

【0022】なお本発明に係るエチレン系共重合体が、上述したようなヘキサクロブタジエンに溶解しない場合には、下記のように重合時に消費されるエチレンおよびポリエン化合物の量を測定することにより、該共重合体の構成単位を、算出することができる。具体的にはエチレンから誘導される構成単位[Eモル%]は、下記のように算出される。

【0023】

【数1】

$$[E] = \frac{([E_0] - [E_r]) \times 100}{([E_0] - [E_r]) + ([P_0] - [P_r])} \quad [\text{モル}\%]$$

【0024】 $[E_0]$: 重合時に供給されるエチレンのモル数

$[E_r]$: 未反応エチレンのモル数

$[P_0]$: 重合時に供給されるポリエン化合物のモル数

$[P_r]$: 未反応ポリエン化合物のモル数

上記 $[E_r]$ および $[P_r]$ は、重合器内に残存する未反応のエチレンおよびポリエン化合物をガスクロマトグラフィなどを用いて測定することにより決定される。

【0025】本発明に係るエチレン系共重合体では、(i)エチレンおよび(ii)特定のポリエン化合物と共重合可能な他の単量体から誘導される構成単位を50モル%未満の量で、好ましくは40モル%以下の量で、より好ましくは30モル%以下の量で含有していてもよい。

【0026】このような他の単量体としては、(iii)オレフィン類、(iv)他のポリエン類が挙げられる。具体的に、(iii)オレフィン類としては、プロピレン、1-ブテ

(4)

5

ン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3〜20の α -オレフィンが挙げられる。

【0027】さらにスチレン、置換スチレン、ジメチルスチレンなどの置換スチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエンなどの置換アリルベンゼン類、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン類、アリルナフタレン、置換アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物、ビニルシクロヘキサン、置換ビニルシクロヘキサン類、ビニルシクロペンタン、置換ビニルシクロペンタン類、ビニルシクロヘプタン、置換ビニルシクロヘプタン類、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、4-トリメチルシリル-1-ブテン、6-トリメチルシリル-1-ヘキセン、8-トリメチルシリル-1-オクテン、10-トリメチルシリル-1-デセンなどのシラン系不飽和化合物が挙げられる。

【0028】また(iv)他のポリエン化合物としては、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族ポリエン化合物、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエンなどの脂環族ポリエン化合物、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエン化合物などが挙げられる。

【0029】このような本発明に係るエチレン系共重合体は、(i)エチレンと(ii)特定のポリエン化合物とのランダム共重合体およびブロック共重合体などのいずれであってもよい。

【0030】本発明に係るエチレン系共重合体の好ましい具体例としては、エチレン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1,13-テトラデカジエン共重合体、1,5,9-デカトリエン共重合体などが挙げられる。

6

【0031】本発明に係るエチレン系共重合体は、ASTM D1238Eに準拠して測定されるメルトフローレート(MFR)が5000g/10分以下、好ましくは0.01〜3000g/10分、より好ましくは0.02〜2000g/10分、特に好ましくは0.05〜1000g/10分である。

【0032】また135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.05〜20dl/g、好ましくは0.1〜15dl/g、特に好ましくは0.2〜13dl/gである。

【0033】本発明で提供されるエチレン系共重合体は、従来のエチレン系重合体に比べて高いメルトテンションを有している。一般にエチレン系重合体のメルトテンション(溶融張力、MT)は、エチレン以外の構成単位の種類や組成によって異なり、また該エチレン系重合体のメルトフローレート(MFR)などによっても異なるので一概に規定することは困難であるが、たとえば以下のような例を示すことができる。

【0034】本発明で提供されるエチレン系共重合体は高密度ポリエチレンであり、該高密度ポリエチレンのMFRが6dg/分の場合では、メルトテンションは1.0g以上、好ましくは1.5g以上、より好ましくは1.8g以上、特に好ましくは2.0g以上である。

【0035】該高密度ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が1.4dl/gの場合ではメルトテンションは1.0g以上、好ましくは1.5g以上、より好ましくは1.8g以上、特に好ましくは2.0g以上である。

【0036】なおメルトテンションは、以下のように測定する。東洋精機製作所製MT測定装置を用いて測定する。ポリマーの溶融温度以上(エチレン系共重合体の場合は190℃)に保持されたシリンダー内にオリフィス、ポリマー7g、ピストンの順に挿入する。5分後、10mm/分の速度でピストンを押し下げ、シリンダー底部のオリフィスより溶融ポリマーを押し出す。押し出されたストランドをフィラメント状に引き、荷重検出器のプーリーを通し、速度25m/分の巻き取りローラーで巻き取る。この時、プーリーにかかる応力を測定し、この値をポリマーのメルトテンションとする。

【0037】また本発明に係るエチレン系共重合体は、熱キシレンに抽出されない不溶解成分率が、10重量%以下、好ましくは7重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下であることが好ましい。

【0038】ここで、熱キシレン不溶解成分率の測定は以下のようにして行われる。

〔熱キシレン不溶解成分率の測定方法〕エチレン系共重合体約1gを秤量し(Xグラム)、100メッシュの金網性容器に入れた後、再度秤量する(Yグラム)。これを窒素下、500ml、120℃のキシレン(フェノール系酸化防止剤50mgを含む)に4時間浸漬した後、

(5)

7

金網製容器を取り出し乾燥する。乾燥後、重量測定を行う（Zグラム）。

【0039】これらの値から、下記式によって熱キシレ*

$$\text{熱キシレン不溶解成分率} = \frac{X - Y + Z}{X} \times 100 \quad (\%)$$

【0041】上記のような本発明に係るエチレン系共重合体は、従来のエチレン系重合体に比べて高いメルトテンションを有している。また、該エチレン系共重合体は、剛性、透明性、衝撃強度などの機械的強度、外観に優れている。

【0042】したがって本発明に係るエチレン系共重合体を用いれば、たとえばフィッシュアイがないなどの外観に優れ、透明性に優れるとともに、高い強度を有するフィルムを得ることができる。

【0043】さらにこのような特性を有するエチレン系共重合体は、成形時の成形性に優れており、高い歩留りで、かつ高速でフィルムなどに成形することができる。さらに、従来メルトテンションの不足により適用できなかった成形方法、たとえばブロー成形法、真空成形法などが適用できるようになり、これによって利用しうる用途が拡大されるようになる。

【0044】このような本発明に係るエチレン系共重合体は、[A] 遷移金属化合物触媒成分と、[B] 有機金属化合物触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i) エチレンと(ii) 炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させることによって得られる。

【0045】まず本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明で用いられる[A] 遷移金属化合物触媒成分としては、周期律表第III~VIII族から選ばれる遷移金属を含む化合物を挙げることができるが、好ましくはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、CrおよびVから選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含む化合物が挙げられる。

【0046】このような[A] 遷移金属化合物触媒成分としては、あらゆる公知の触媒成分を挙げることができるが、具体的に、たとえばチタンおよびハロゲンを含む固体状チタン触媒成分が挙げられる。さらに具体的には、このような固体状チタン触媒成分の一例として、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与体(a)を含有する固体状チタン触媒成分[A-1]が挙げられる。

【0047】このような固体状チタン触媒成分[A-1]の調製方法については、たとえば、以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特公昭46-34092号、特公昭53-46799号、特公昭60-3323号、特公昭63-54289号、特開平1-261404号、特開平1-261407号、特公昭47-

8

* ン不溶解成分率が決定される。

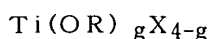
【0040】

【数2】

41676号、特公昭47-46269号、特公昭48-19794号、特開昭60-262803号、特開昭59-147004号、特開昭59-149911号、特開平1-201308号、特開昭61-151211号、特開昭53-58495号、特開昭53-87990号、特開昭59-206413号、特開昭58-206613号、特開昭58-125706号、特開昭63-68606号、特開昭63-69806号、特開昭60-81210号、特開昭61-40306号、特開昭51-281189号、特開昭50-126590号、特開昭51-92885号、特公昭57-45244号、特公昭57-26613号、特公昭61-5483号、特開昭56-811号、特公昭60-37804号、特公昭59-50246号、特開昭58-83006号、特開昭48-16986号、特開昭49-65999号、特開昭49-86482号、特公昭56-39767号、特公昭56-32322号、特開昭55-29591号、特開昭53-146292号、特開昭57-63310号、特開昭57-63311号、特開昭57-63312号、特開昭62-273206号、特開昭63-69804号、特開昭61-21109号、特開昭63-264607号、特開昭60-23404号、特開昭60-44507号、特開昭60-158204号、特開昭61-55104号、特開昭2-28201号、特開昭58-196210号、特開昭64-54005号、特開昭59-149905号、特開昭61-145206号、特開昭63-302号、特開昭63-225605号、特開昭64-69610号、特開平1-168707号、特開昭62-104810号、特開昭62-104811号、特開昭62-104812号、特開昭62-104813号など。

【0048】この固体状チタン触媒成分[A-1]は、たとえばチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体(a)を用い、これら化合物を接触させることにより調製される。

【0049】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば四価のチタン化合物が挙げられ、次式で示される化合物が挙げられる。



式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。

【0050】このような化合物として、具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタ

(6)

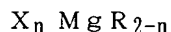
9

ン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化ジアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

【0051】これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で、あるいは2種以上の化合物を組み合わせ用いられる。また炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0052】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

【0053】還元能を有するマグネシウム化合物としては、たとえば下式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、 n は $0 \leq n < 2$ であり、 R は水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、 n が0である場合2個の R は同一でも異なっているてもよく、 X はハロゲンである。

【0054】このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、その他ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

【0055】また、還元能を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグ

10

ネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、 n -オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムを用いることもできる。

【0056】これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0057】なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、後述する有機金属化合物、たとえばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独で用いてもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせて用いてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。マグネシウム化合物が固体である場合、電子供与体(a)として後述するアルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類、アミン類、金属酸エステル類などを用いて液状化することができる。

【0058】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分[A-1]中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【0059】これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

【0060】固体状チタン触媒成分[A-1]の調製においては、必要に応じて電子供与体(a)が用いられる。このような電子供与体(a)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エ

(7)

11

ーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1～18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2～18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジ

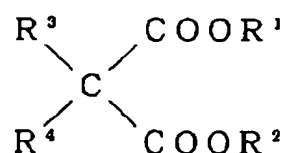
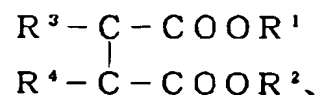
12

ン、ジメチルピリジンなどのピリジン類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

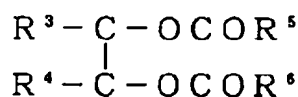
【0061】また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げる事ができる。

【0062】

【化1】



または



【0063】(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^5 、 R^6 は水素または置換または非置換の炭化水素基、 R^3 、 R^4 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^1 \sim R^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C-N-C-$ 、 NH_2 などの基を有する。)このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

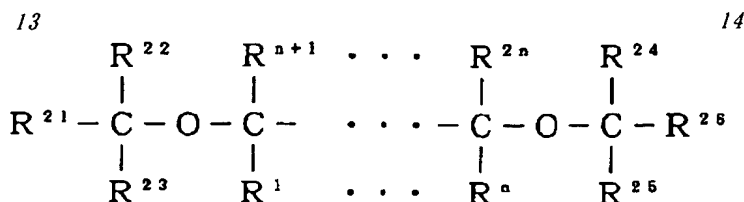
【0064】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキサノールカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。

【0065】さらにポリエーテル化合物として下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0066】

【化2】

(8)



【0067】（ただし式中、 n は $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $R^1 \sim R^{26}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $R^1 \sim R^{26}$ 、好ましくは $R^1 \sim R^{2n}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。）好ましい具体例としては、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシルメチル）-1,3-ジメトキシプロパンなどを例示することができる。

【0068】上記のような電子供与体(a)は単独で用いることもできるし、2種以上を組み合わせ用いることもできる。なお、本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[A-1]は、調製時に、上記のような化合物に加えて、担体化合物および反応助剤などとして用いられる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機および無機化合物などを接触させて調製してもよい。

【0069】このような担体化合物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO 、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂などが用いられる。この中で Al_2O_3 、 SiO_2 、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい。

【0070】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[A-1]は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体(a)を接触させて調製される。

【0071】これら化合物を用いた固体状チタン触媒成分[A-1]の調製方法は、特に限定されるものではないが、四価のチタン化合物を用いる場合について、この方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体(a)および炭化水素溶媒から成る溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触反応させた後チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物の接触物に、チタン化合物を接触反応させる方法。この際、予め上記接触物をハロゲン含有化合物、電子供与体(a)および/または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体(a)、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された[A-1]固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体(a)から成る錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体(a)と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体(a)および/または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、必要に応じて電子供与体(a)の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体(a)およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15) マグネシウム化合物とチタン化合物と必要に応じて電子供与体(a)とを、粉碎して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なお、この方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体(a)とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉碎する工程を含んでもよい。また、粉碎後に反応助剤で予備処理し、次いでハロ

(9)

15

ゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などが挙げられる。

(16) マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体(a)や、反応助剤を用いてもよい。

(17) 上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、チタン化合物および必要に応じて電子供与体(a)と接触させる方法。

(19) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および必要に応じて電子供与体(a)と反応させる方法。

(20) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液とチタン化合物および／または電子供与体(a)とを接触させる方法。この際必要に応じてハロゲン含有ケイ素化合物などを好ましい例とするハロゲン含有化合物を更に接触させてもよい。

(21) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属(アルミニウム)複合体を析出させ、次いで、チタン化合物および必要に応じて電子供与体(a)を反応させる方法。

【0072】このような固体状チタン触媒成分[A-1]の調製は、通常-70℃～200℃、好ましくは-50℃～150℃の温度で行われる。このようにして得られる固体状チタン触媒成分[A-1]は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび好ましくは電子供与体(a)を含有している。

【0073】この固体状チタン触媒成分[A-1]において、ハロゲン／チタン(原子比)は、2～200、好ましくは4～90であり、マグネシウム／チタン(原子比)は、1～100、好ましくは2～50であることが望ましい。

【0074】また好ましくは電子供与体(a)は、通常、電子供与体(a)／チタン(モル比)が、0.01～100、好ましくは0.05～50の割合で含有される。本発明では、上記のような固体状チタン触媒成分[A-1]については、チタン化合物を用いる例について説明したが、上記のチタン化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに代えて例示することもできる。

【0075】本発明では、[A]遷移金属化合物触媒成分として挙げられる固体状チタン触媒成分の他の一例として、従来公知の[A-2]三塩化チタン系触媒成分を用いることもできる。

16

【0076】このような[A-2]三塩化チタン系触媒成分の調製方法については、たとえば、以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特開昭63-17274号、特開昭64-38409号、特開昭56-34711号、特開昭61-287904号、特開昭63-75007号、特開昭63-83106号、特開昭59-13630号、特開昭63-108008号、特開昭63-27508号、特開昭57-70110号、特開昭58-219207号、特開平1-144405号、特開平1-292011号、特開平1-292011号など。

【0077】[A-2]三塩化チタン系触媒成分としては、具体的に三塩化チタンが挙げられる。この三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。また、このような三塩化チタンは、前述の電子供与体(a)および／または四価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。

【0078】さらに本発明では、[A]遷移金属化合物触媒成分として、[A-3]メタロセン化合物を用いることもできる。このような[A-3]メタロセン化合物の調製方法については、たとえば、以下に例示する公報にその詳細が記載されている。

【0079】特開昭63-61010号、特開昭63-152608号、特開昭63-264606号、特開昭63-280703号、特開昭64-6003号、特開平1-95110号、特開平3-62806号、特開平1-259004号、特開昭64-45406号、特開昭60-106808号、特開昭60-137911号、特開昭58-19309号、特開昭60-35006号、特開昭60-35007号、特開昭61-296008号、特許公表63-501369号、特開昭61-221207号、特開昭62-121707号、特開昭63-66206号、特開平2-22307号、特開平2-173110号、特開平2-302410号、特開平1-129003号、特開平1-210404号、特開平3-66710号、特開昭3-70710号、特開平1-207248号、特開昭63-222177号、特開昭63-222178号、特開昭63-222179号、特開平1-12407号、特開平1-301704号、特開平1-319489号、特開平3-74412号、特開昭61-264010号、特開平1-275609号、特開昭63-251405号、特開昭64-74202号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平3-56508号、特開平3-70708号、特開平3-70709号など。

【0080】このような[A-3]メタロセン化合物とし

(10)

17

ては、具体的に次式に示される化合物が挙げられる。

$$ML_x$$

[式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrからなる群から選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₃R基（ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0081】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0082】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【0083】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンと

18

しては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0084】SO₃Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む[A-3]メタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式で示される。

$$【0085】R^2kR^3lR^4mR^5nM$$

(式中、Mは上記遷移金属であり、R²はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、R³、R⁴およびR⁵はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₃R基、ハロゲン原子または水素原子であり、kは1以上の整数であり、k+l+m+n=4である。) 本発明では上記式R²kR³lR⁴mR⁵nMにおいて、R²、R³、R⁴およびR⁵のうち少なくとも2個すなわちR²およびR³がシクロペンタジエニル骨格を有する基

(配位子)であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。またR⁴およびR⁵はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO₃R、ハロゲン原子または水素原子である。

【0086】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）

ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタ

(11)

19

ジエニル-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)

20

ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド。

【0087】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0088】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いることもできる。

【0089】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物[A-3]として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

【0090】また上記のような[A-3]メタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体に担持させて用いることもできる。担体化合物としては、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂、ZnO、SnO₂、BaO、ThOなどの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。

【0091】これらの担体化合物は、二種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、SiO₂、Al₂O₃、MgOが好ましく用いられる。次に、本発明で用いられる[B]周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分について説明する。

【0092】このような有機金属化合物触媒成分[B]としては、たとえば、[B-1]有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、第II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0093】このような[B-1]有機アルミニウム化合物としては、たとえば、下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、R^aは炭素数1～12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1～3である。) 上記式において、R^aは炭素数1～12の炭化水素基たと

(12)

21

えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

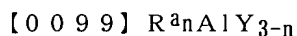
【0094】トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ?

【0095】イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

【0096】メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

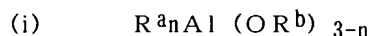
【0097】メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

【0098】ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。また[B-1]有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。

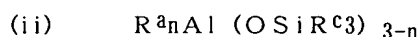


上記式において、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は 1 ~ 2 であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。

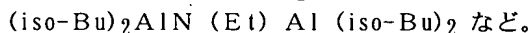
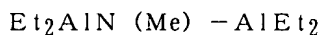
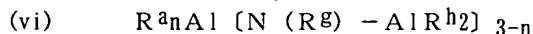
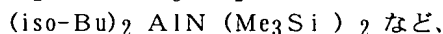
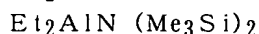
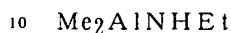
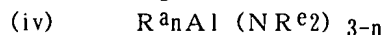
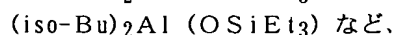
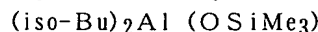
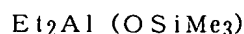
【0100】このような[B-1]有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。



ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、



22



【0101】また上記のような[B-1]有機アルミニウム化合物として、 $R^a_3 Al$ 、 $R^a n Al (OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができる。

【0102】第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



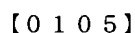
(但し、 M^1 は Li、Na、K であり、 R^j は炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基である) 具体的には、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0103】第II族金属の有機金属化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

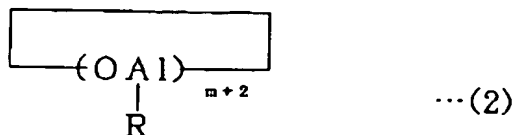
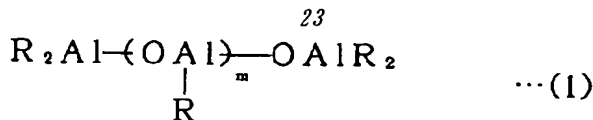


(但し、 R^k 、 R^l は炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なってもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。 M^2 は Mg、Zn、Cd である) 具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどが挙げられる。

【0104】これらの化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。このような[B-2]有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には一般式(1)および(2)で表されるアルミノオキサン類を例示することができる。



(13)



【0106】（一般式(1)および(2)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。）ここで、このアルミノオキサンは式(OAl(R¹))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R²))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹およびR²は相異なる基を表わす〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。その場合には、メチルオキシアルミニウム単位(OAl(CH₃))を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキサンが好適である。

【0107】本発明で用いられる[B-2]有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本出願人らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0108】このようなアルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物を反応させる方法。

【0109】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても差しつかえない。また回収された上記アルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

24

【0110】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。

【0111】また下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、zは正の数であり、z ≥ 2xである。)これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0112】上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油等の石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

【0113】なお前記[A]遷移金属化合物触媒成分が、[A-1]固体状チタン触媒成分または[A-2]三塩化チタン系触媒成分である場合には、[B]有機金属化合物触媒成分は[B-1]有機アルミニウム化合物であることが好ましく、[A]遷移金属化合物触媒成分が[A-3]メタロセン化合物である場合には、[B]有機金属化合物触媒成分は[B-2]有機アルミニウムオキシ化合物であることが好ましい。

【0114】本発明では、このような[A]遷移金属化合物触媒成分および[B]有機金属化合物触媒成分と

(14)

25

もに、必要に応じて前述した電子供与体(a)や下記のような電子供与体(b)を用いてもよい。

【0115】このような電子供与体(b)としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。



(式中、RおよびR'は炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である)上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0116】トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス*o*-トリルジメトキシシラン、ビス*m*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチル

26

メトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン。

【0117】これらのうち、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス*p*-トリルジメトキシシラン、*p*-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

【0118】これらの有機ケイ素化合物は、単独であるいは2種を組み合わせて用いることができる。さらに本発明では、電子供与体(b)として、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換ピペリジン類、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含酸素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリ*n*-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ*n*-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチル*n*-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を挙げることもできる。

【0119】上記のような電子供与体(b)は、2種以上を組み合わせて用いることもできる。本発明では、上述したように[A]、遷移金属化合物触媒成分および[B]有機金属化合物触媒成分から形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、(i)エチレンと、(ii)炭素数7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させることにより、エチレン系共重合体を製造する。

【0120】この際、本重合に先立ってオレフィン重合用触媒にオレフィンを予備重合させてもよい。予備重合で用いるオレフィンとしては、具体的にエチレンおよび前述の(iii)オレフィンが挙げられる。予備重合では、これらを単独重合あるいは共重合させることができる。

【0121】本発明では、上記のオレフィンとしてこれらのうちでも、炭素数2~20の α -オレフィンが好ましく用いられ、より好ましくはエチレンが用いられる。予備重合の際には、上記のような触媒成分[A]および

(15)

27

【B】とともに、さらに必要に応じて前述した電子供与体(a)、(b)を用いることもできる。

【0122】本発明では、予備重合は後述する不活性溶媒の共存下に行うことができ、該不活性溶媒に上記予備重合に用いるオレフィンおよび触媒成分を加え、比較的温和な条件下で行うことが好ましい。この際、生成した予備重合触媒が重合媒体に溶解する条件下に行なってもよいし、溶解しない条件下に行なってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

【0123】このような不活性溶媒としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0124】これらの不活性溶媒のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。

【0125】予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における触媒の濃度は、用いられる触媒成分によっても異なるが、【A】遷移金属化合物触媒成分の濃度は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子換算で、通常約0.01~5000ミリモル、好ましくは約0.1~1000ミリモル、特に好ましくは1~500ミリモルである。

【0126】【B】有機金属化合物触媒成分は、【A】遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~1000g、好ましくは0.03~1000g、さらに好ましくは0.05~200gの重合体が生成するような量で用いればよく、【A】遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子1モル当たり、通常約0.1~1000モル、好ましくは約0.5~500モル、特に好ましくは1~100モルの量で用いられる。

【0127】また予備重合に際して、電子供与体(a)、(b)が用いられる場合には、電子供与体(a)、(b)は、【A】遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子1モル当たり通常、0.01~50モル、さらに好ましくは0.05~30モル、特に好ましくは0.1~100モルの量で用いられる。

【0128】予備重合の際の反応温度は、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは-10~+40℃の範囲であることが望ましい。なお予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。

【0129】予備重合では、通常、【A】遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~2000g、好ましくは

28

0.03~1000g、特に好ましくは0.05~200gの量で前記のオレフィンを重合させることによって予備重合触媒を得る。

【0130】上記のようにして得られる予備重合触媒は、通常、懸濁状態で得られる。このような予備重合触媒は、次工程の重合において、懸濁状態のままで用いることもできるし、懸濁液から生成した予備重合触媒を分離して用いることもできる。

【0131】本発明の本重合において、上記のような予備重合触媒を用いる場合には、該予備重合触媒とともにさらに【B】有機金属化合物触媒成分を用いることが好ましい。またオレフィン重合用触媒を形成する際には、上述した電子供与体を必要に応じて用いることもできる。

【0132】本発明に係るエチレン系共重合体を製造するに際しては、前述した(i)エチレンと、(ii)炭素数が7以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族および/または脂環族ポリエン化合物とを共重合させる。

【0133】さらに本発明では、(i)エチレンと(ii)ポリエン化合物とを共重合させるに際して、前述したこれら以外の共重合可能な単量体すなわち(iii)オレフィン類および(iv)他のポリエン類を、必要に応じて共重合させることができる。

【0134】重合に際して用いられるエチレンとポリエン化合物の量は該ポリエン化合物および触媒の種類、重合条件等によっても異なるので一概には言えないが、例えばエチレンと1,9-デカジエンを共重合させる場合には、1,9-デカジエンはエチレン1モルに対して0.0001~50モル、好ましくは0.0005~10モル、より好ましくは0.001~5モルの量で用いることが望ましい。

【0135】本発明では、上記の(i)エチレンと(ii)ポリエン化合物との共重合は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。

【0136】重合が懸濁重合の反応形態で行われる場合には、反応溶媒として、反応温度において液状のポリエン化合物やオレフィンおよび/または上記のような不活性溶媒を用いることができる。

【0137】本重合で用いられる触媒は、種類によっても異なるが、通常、以下の量で用いられる。【A】遷移金属化合物触媒成分(予備重合触媒を含む)は、重合容積1リットル当たり【A】遷移金属化合物触媒成分または予備重合触媒中の遷移金属原子に換算して、通常は約0.001~100ミリモル、好ましくは約0.005~20ミリモルの量で用いられる。

【0138】有機金属化合物触媒成分【B】は、該触媒成分【B】中の金属原子が、重合系中の【A】遷移金属化合物触媒成分または予備重合触媒中の遷移金属原子1

(16)

29

モルに対し、通常約1～2000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。

【0139】また重合に際しては、上記のような触媒成分[A]および[B]とともに、さらに必要に応じて前述した電子供与体(a)、(b)を好ましく用いることができる。電子供与体が用いられる場合は、有機金属化合物触媒成分[B]中の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル～10モル、好ましくは0.01モル～5モルの量で用いられる。

【0140】なおオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大い重合体を得られる。

【0141】重合は、用いられるポリエン化合物やオレフィンによっても異なるが、通常、以下のような条件下で行われる。重合温度は約-40～300℃、好ましくは約-20～150℃であり、重合圧力は、常圧～100Kg/cm²、好ましくは約2～50Kg/cm²である。

【0142】このような重合は、バッチ式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、2段以上に分けて行なうこともできる。この際各段の反応条件は同一であっても異なってもよい。

【0143】上記のような本発明に係るエチレン系共重合体は、従来公知のオレフィン重合体とブレンドして用いることができる。このようなオレフィン重合体としては、従来知られている炭素数2～20の α -オレフィン重合体または共重合体を広く用いることができる。具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリペンテン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、プロピレン/ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/ブテン共重合体、4-メチル-1-ペンテン/オレフィン共重合体、エチレン/環状オレフィン共重合体、エチレン/プロピレン/ポリエン化合物共重合体、種々のプロピレン系ブロック共重合体やプロピレン系ランダム共重合体あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0144】本発明に係るエチレン系共重合体と従来公知のオレフィン重合体とをブレンドするに際しては、本発明に係るエチレン系共重合体は、0.001～95重量%、好ましくは0.005～80重量%、より好ましくは0.01～50重量%、特に好ましくは0.02～40重量%の量で、公知のオレフィン重合体は、99.999～5重量%、好ましくは99.995～20重量%、より好ましくは99.99～50重量%、特に好ましくは99.98～60重量%の量で用いられる。

【0145】本発明に係るエチレン系共重合体には、種々の安定剤を配合することができる。本発明に係るエチ

30

レン系共重合体にフェノール系安定剤が配合されていると、耐熱安定性および透明性に優れた成形体を得られるので好ましく、とくにフェノール系安定剤および有機フォスファイト系安定剤が配合されていると、とくに耐熱安定性および透明性に優れたフィルムが得られるので好ましい。

【0146】また本発明に係るエチレン系共重合体に高級脂肪酸金属塩が配合されていると、成形時の樹脂の熱安定性が向上し、しかも触媒に起因するハロゲンガスによる成形機の発錆および腐食に伴うトラブルを抑制することができる。特にフェノール系安定剤および/または有機フォスファイト系安定剤と高級脂肪酸金属塩とを併用することが好ましい。

【0147】フェノール系安定剤としては、具体的には、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-5-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、スチレン化混合クレゾール、*d*l- α -トコフェノール、*t*-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジメホスホネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-4-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-*t*-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-ト

(17)

31

リアジン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)ニッケル、ビス[3,3-ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブトリックアシド]グリコールエステル、*N,N'*-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-*t*-ブチル-4-メチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1*

32

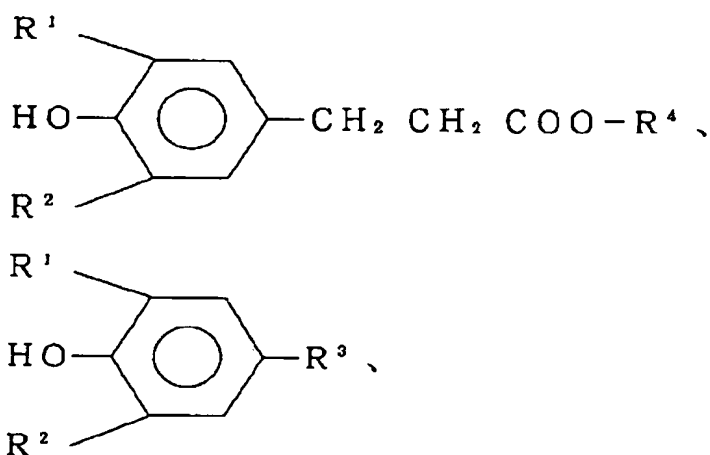
*-ジメチル-2-(β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルなどが挙げられる。

【0148】上記フェノール系安定剤として β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルを使用する場合、特に炭素数18以下のアルキルエステルが好ましく使用される。

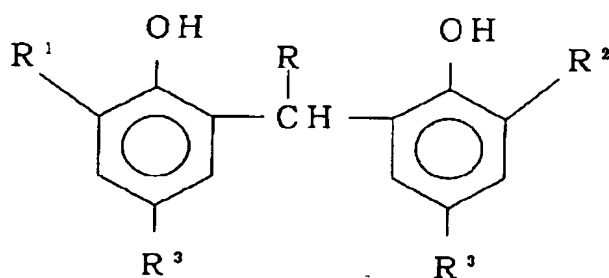
【0149】また分子内に、

【0150】

【化4】



または、



【0151】で表わされる構造を有するフェノール系安定剤が好ましい。ただし上記式において、 R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基であり、 R^3 は炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～

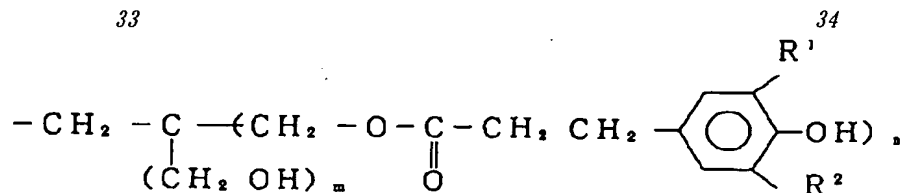
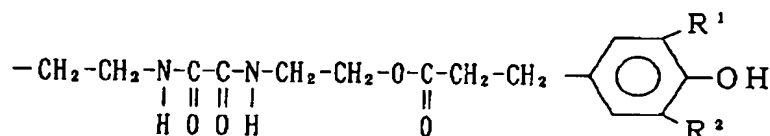
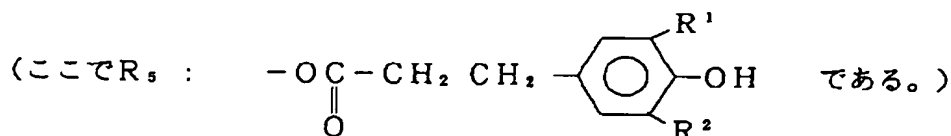
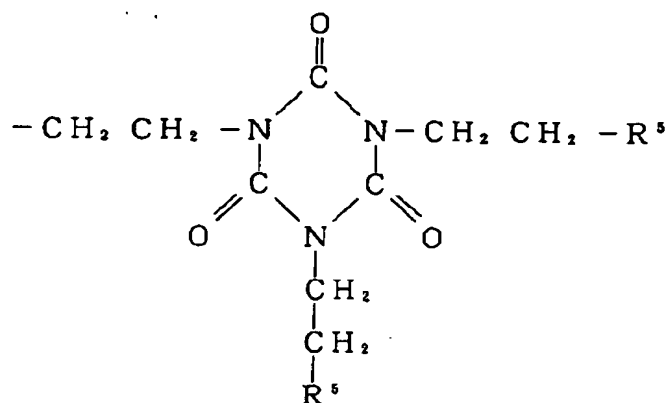
6のアルコキシ基である。 R^4 は炭素数1～22のアルキル基または以下の構造を有する基である。

【0152】

【化5】

(18)

33

(ここで、 $m+n=3$ 、 $n=0, 1, 2, 3$ である。)

【0153】これらのうちでも、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-p-クレゾール、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが好ましい。

【0154】これらのフェノール系安定剤は、単独であるいは混合して用いられる。ホスファイト系安定剤としては、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステリデシルホスファイト、トリスイソデシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、テトラトリデシル-

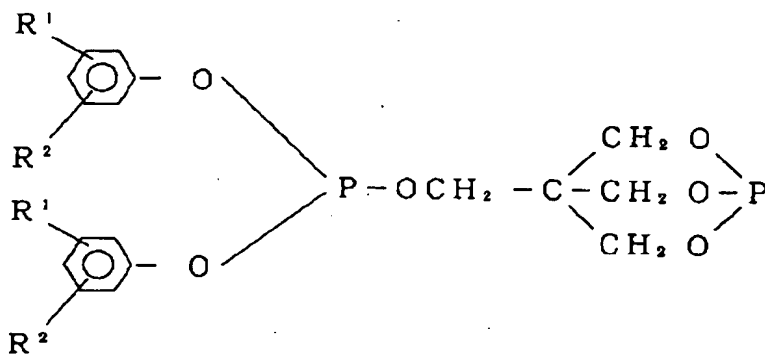
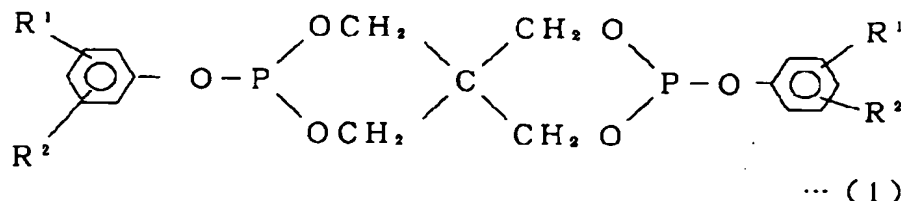
4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)-ジホスファイト、4,4'-イソプロピリデン-ジフェノールアルキルホスファイト(ただし、アルキルは炭素数12~15程度)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ピフェニル)ホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサノールジホスファイト、ヘキサトリデシル-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、

(19)

35

9,10-ジヒドロ-9-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスフォナイトなどが挙げられる。

【0155】これらのうちでも、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトおよびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイトが好ま*



【0158】上記式(1)および(2)において、R¹およびR²はアルキル基を表わす。このような有機ホスファイト系安定剤は、単独で、あるいは組合わせて使用される。

【0159】高級脂肪酸金属塩としては、炭素数12~40の飽和または不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、その他の金属塩が挙げられる。上記炭素数12~40の飽和または不飽和カルボン酸は、水酸基などの置換基を有していてもよい。

【0160】具体的には、炭素数12~40の飽和または不飽和カルボン酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキドン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸および12-ヒドロキシステアリン酸、モンタン酸などの高級脂肪酸が挙げられ、またこれらの高級脂肪酸と反応して塩を形成する金属としては、マグネシウム、カルシウムおよびバリウムなどのアルカリ土類金属塩、ナトリウム、カリウムおよびリチウムなどのアルカリ金属、並びにカドミウム、亜鉛および鉛などが挙げられる。

【0161】高級脂肪酸塩としては、具体的に、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキドン酸バリウム、ベヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン

36

*しく、さらにトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが特に好ましい。

【0156】また、さらには次式で表わされるペンタエリスリトールから誘導されるフォスファイト系安定剤を使用することもできる。

【0157】

【化6】

ン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウムおよび12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸亜鉛などが挙げられる。

【0162】これらの高級脂肪酸金属塩の中でも、特に炭素数12~35の飽和脂肪酸の亜鉛塩が好ましく用いられる。このような高級脂肪酸金属塩は、単独であるいは組合わせて用いられる。

【0163】上記のような安定剤が配合される場合には、エチレン系共重合体に対して、フェノール系安定剤は、通常0.01~1.0重量%、好ましくは0.02~0.5重量%、とくに好ましくは0.03~0.2重量%の量で用いられる。

【0164】有機フォスファイト系安定剤は、同様に通常0.01~1.0重量%、好ましくは0.02~0.5重量%、とくに好ましくは0.03~0.2重量%の量で用いられる。

【0165】高級脂肪酸金属塩は、同様に0.01~1.0重量%、好ましくは0.02~0.5重量%、とくに好ましくは0.03~0.2重量%の量で用いられる。

【0166】

【発明の効果】本発明に係るエチレン系共重合体は、従来公知のエチレン系重合体に比べて高いメルトテンションを有している。したがってこのエチレン系共重合体

(20)

37

は、高速でフィルムなどに高い歩留りで成形することができる。さらに従来メルトテンションの不足により適用できなかった成形方法にも適用できるようになり、エチレン系共重合体の利用用途の拡大が図れる。

【0167】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0168】

【実施例1】

「固体状チタン触媒成分[A]-1の調製」市販の無水塩化マグネシウム5.1gとデカン194mlを400mlのガラス製フラスコに装入し、攪拌下にエタノール18.8mlを10分間で滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した。その後、デカン20mlで希釈したジエチルアルミニウムクロリド17.5mlを1時間かけて滴下した。この際系内温度を35～40℃に保った。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌した。引続き四塩化チタン70.6mlを30分かけて滴下し、その後、80℃に昇温し、その温度で2時間攪拌した。

【0169】反応物を80℃に保温したジャケット付ガラスフィルターで濾過を行ない、さらにデカンで数回洗浄することにより、チタンが4.8重量%、マグネシウムが1.4重量%、塩素が5.0重量%、アルミニウムが2.2重量%、エトキシ基が9.7重量%である固体状チタン触媒成分[A]-1を得た。

「重合」内容積2リットルのオートクレーブに窒素雰囲気下、精製n-ヘキサン1000ml、1,9-デカジエン10ml、トリエチルアルミニウム1.0ミリモルおよび固体*

38

* 状チタン触媒成分[A]-1をチタン原子換算で0.02ミリモルTi装入した。60℃に昇温し、水素をオートクレーブ内圧力が4kg/cm²Gになるように導入した後、エチレンを導入し、80℃に昇温した後これを2時間保持してエチレン重合を行った。重合中の圧力は8kg/cm²Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過、乾燥し、白色粉末状のエチレン系共重合体を得た。収量は517.0g、したがって活性は25,900g-PE/mM-Tiであった。

【0170】得られたエチレン系共重合体は、¹³C-NMRによって測定したエチレン構成単位が99.92モル%であった。またMFRは6.0dg/分、[η]は1.37dl/g、見掛嵩比重は0.35g/ml、メルトテンション(MT)は2.1gであった。熱キシレン不溶解成分率は0%であった。

【0171】結果を表1に示す。

【0172】

【実施例2】1,9-デカジエンを20ml用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行いエチレン系共重合体を得た。熱キシレン不溶解成分率は0%であった。

【0173】結果を表1に示す。

【0174】

【比較例1】1,9-デカジエンを用いなかった以外は、実施例1と同様にして重合を行いエチレン重合体を得た。

【0175】結果を表1に示す。

【0176】

【表1】

番 号	重合活性 g/mM-Ti	MFR dg/分	[η] dl/g	見掛嵩比重 g/ml	MT g	エチレン含有率 モル%
実施例1	25,900	6.0	1.37	0.35	2.1	99.92
実施例2	22,300	3.6	1.49	0.31	2.7	99.89
比較例1	23,000	5.7	1.38	0.34	0.8	100

【0177】

【実施例3】

「固体状チタン触媒成分[A]-2の調製」無水塩化マグネシウム95.2g、デカン442mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに、130℃にて1時間攪拌混

合を行ない、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保

(21)

39

持した。

【0178】反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、得られた懸濁液を、再び110℃で2時間、加熱した。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0179】以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分[A]-2はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分[A]-2の組成は、チタン2.4重量%、塩素60重量%、マグネシウム20重量%、DIBP13.0重量%であった。

「固体状チタン触媒成分[A]-2の予備重合」400mlの攪拌機付き四ツロガラス製反応器に窒素雰囲気下精製ヘキサン200ml、トリエチルアルミニウム6ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分[A]-2をチタン原子換算で2.0ミリモル添加した後、20℃の温度で6.4リットル/時間の速度でプロピレンを1時間この反応器に供給した。

【0180】プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行なった後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒[B]を得た。

【0181】「重合」400mlの攪拌機付き四ツロガラス製反応器に窒素雰囲気下精製ヘキサン334ml、1,9-デカジエン2ml、ジエチルアルミニウムクロリド10.0ミリモルおよび上記予備重合触媒[B]をチタン原子換算で1.0ミリモル添加した後、0℃の温度でエチレンをこの反応器に供給した。エチレンが28リットル反応したところでエチレンの供給を停止した。

【0182】エチレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、少量の塩酸を含むイソブチルアルコールを大量に加え反応を停止し、触媒残渣を除くため60℃で30分攪拌を続けた。攪拌終了後、生成固体を含むスラリーを濾過することでポリマーを分離し、70℃で減圧乾燥して、42.1gの白色粉末を得た。

【0183】このようにして得られた重合体は、エチレン構成単位を99.5モル%の量で含有していた。熱キシレン不溶解成分率は0%であった。上記のようにして得られたエチレン系共重合体を1.8重量部、ステアリン酸カルシウム1重量部、3,5-ジ-*t*-

40

ブチル-4-ヒドロキシトルエン1重量部、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート]メタン1重量部、およびプロピレン単独重合体(メルトテンション(MT)=(1.4g)、MFR=1.5dg/min、沸騰ヘプタン抽出残率98.0%)1000重量部を混合し、20mmφ押出機で造粒ペレット化した。

【0184】得られた組成物のメルトテンション(MT)は1.65gであり、MFRは1.65dg/分であり、 $[\eta]$ は2.75dl/gであった。

【0185】

【実施例4】

「重合」400mlの攪拌機付き四ツロガラス製反応器に窒素雰囲気下精製ヘキサン167ml、1,9-デカジエン1ml、ジエチルアルミニウムクロリド1.5ミリモルおよび実施例3の予備重合触媒[B]をチタン原子換算で0.5ミリモル添加した後、0℃の温度でエチレンをこの反応器に供給した。エチレンが14リットル反応したところでエチレンの供給を停止した。

【0186】エチレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、少量の塩酸を加えたイソブチルアルコールを大量に加え反応を停止し、触媒残渣を除く為60℃で30分攪拌を続けた。攪拌終了後、生成固体を含むスラリーを濾過することでポリマーを分離し、70℃で減圧乾燥して、21.3gの白色粉末を得た。

【0187】このようにして得られた重合体は、エチレン構成単位を99.6モル%の量で含有していた。熱キシレン不溶解成分率は0%であった。

上記のようにして得られたエチレン系共重合体を1.8重量部、ステアリン酸カルシウム1重量部、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン1重量部、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート]メタン1重量部、およびプロピレン単独重合体(メルトテンション(MT)=(1.4g)、MFR=1.5dg/min、沸騰ヘプタン抽出残率98.0%)1000重量部を混合し、20mmφ押出機で造粒ペレット化した。

【0188】得られた組成物のメルトテンション(MT)は1.5gであり、MFRは1.55dg/minであり、 $[\eta]$ は2.78dl/gであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るエチレン系共重合体の調製工程を示す図である。

(22)

【図1】

